

BREVET D'INVENTION

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 1.077.682

Perfectionnements relatifs aux antioxydants et aux compositions chimiques qui les contiennent.

Société dite : MONSANTO CHEMICAL COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 3 avril 1953, à 16^h 40^m, à Paris.

Délivré le 5 mai 1954. — Publié le 10 novembre 1954.

*(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 9 juin 1952,
aux noms de Barbara T. LEHMANN et Betty M. WATTS.)*

La présente invention se rapporte aux antioxydants à incorporer à des systèmes aqueux contenant des matières grasses et, en particulier, aux produits alimentaires complexes contenant à la fois une phase aqueuse et une phase grasse; elle se rapporte également à un procédé pour stabiliser ces produits contre la détérioration par oxydation. Elle concerne encore les produits stabilisés de cette manière.

Les huiles et graisses animales, végétales, de poisson et analogues sont constituées par des glycérides d'acide gras et des systèmes aqueux contenant ces produits, aussi bien que des produits alimentaires complexes et des préparations pharmaceutiques comportant à la fois une phase aqueuse et une phase grasse sont sujets à la détérioration par oxydation, détérioration qui est accélérée par la chaleur, la lumière, divers métaux tels que le cuivre et le fer et d'autres produits chimiques. Cette détérioration par oxydation se traduit par la formation de peroxydes qui se décomposent éventuellement en aldéhydes, en cétones, en peroxydes et en autres produits de dégradation par oxydation. L'effet indésirable de cette détérioration par oxydation se manifeste par une odeur et un goût désagréables que prennent les glycérides précités ainsi que les produits qui les contiennent. Cet état est généralement désigné par le terme « rancidité », mais comme on le fait remarquer par la suite, il peut également et habituellement entraîner d'autres modifications par oxydation qui précèdent la rancidité.

Par exemple, les viandes perdent leur couleur rose dès le début de leur oxydation, habituellement avant que la graisse devienne rance. En outre, des produits cuits et congelés ont une odeur et un goût désagréables avant que l'on puisse déceler chimiquement la rancidité de la graisse. De plus, la destruction partielle ou complète du carotène, des vitamines A, C et D, de la biotine et d'autres produits nutritifs se manifeste nettement dès le début du processus oxydant. Cependant, étant donné que ces

changements indésirables de l'apparence, du goût et de la valeur nutritive des produits précités sont accompagnés d'une phase très précoce de peroxydation des graisses, les antioxydants qui protègent la graisse retardent habituellement tout l'ensemble des modifications dues à l'oxydation.

La présente invention a pour objet de sensiblement retarder ou empêcher la détérioration par oxydation des systèmes gras aqueux, des aliments composés et des produits pharmaceutiques contenant à la fois une phase aqueuse et une phase grasse.

L'invention a encore pour objet :

De sensiblement retarder ou d'empêcher la détérioration par oxydation des systèmes gras aqueux des produits alimentaires complexes et des produits pharmaceutiques en présence ou en l'absence de métaux tels que le cuivre, le fer ou leurs composés, qui tendent normalement à accélérer l'oxydation et la détérioration des produits précités;

De sensiblement retarder ou empêcher le développement de la rancidité et des modifications par oxydation associées qui se produisent dans des systèmes gras aqueux des préparations pharmaceutiques et des produits alimentaires complexes;

De produire des antioxydants nouveaux qui retardent ou empêchent sensiblement la détérioration par oxydation des systèmes aqueux, tels que les huiles et les graisses animales, végétales, de poisson et/ou analogues, aussi bien que des produits alimentaires complexes et des préparations pharmaceutiques contenant de tels systèmes aqueux;

Les produits nouveaux que constituent des compositions aqueuses de glycérides d'acides gras, en particulier des produits alimentaires complexes et des produits pharmaceutiques présentant à la fois une phase aqueuse et une phase grasse stabilisées contre la détérioration par oxydation à l'aide des antioxydants conformes à la présente invention;

Un procédé nouveau pour stabiliser les systèmes gras aqueux, les produits alimentaires complexes et

les produits pharmaceutiques du type déjà décrit contre la détérioration par oxydation.

D'autres objets et avantages apparaîtront encore au cours de la description qui va suivre.

La demanderesse a constaté de façon surprenante que les combinaisons d'un antioxydant phénolique avec un phosphate normal de métal alcalin dont la molécule est déshydratée et l'acide ascorbique et/ou l'ascorbate de sodium sont éminemment efficaces comme antioxydants pour des systèmes aqueux de glycérides d'acides gras et aussi pour des produits alimentaires complexes et des préparations pharmaceutiques contenant à la fois une phase aqueuse et une phase grasse.

Les phosphates utilisés conformément à la présente invention ont la forme $M_2O \cdot P_2O_5$, dans laquelle M est un métal alcalin, en particulier le potassium et le sodium et dans laquelle le rapport moléculaire de M_2O à P_2O_5 est compris entre 1 : 1 et 1,9 : 1, de préférence entre 1 : 1 et 1,7 : 1. Comme composés représentatifs préférés appartenant à la catégorie des phosphates de métaux alcalins, on peut mentionner le métaphosphate de potassium, l'hexamétaphosphate de sodium connu sous le nom de sel de Graham, le trimétaphosphate de sodium, le sel de Maddrell, le triphosphate pentasodique et l'heptaphosphate monasodique; cependant, l'invention n'est pas limitée à ces produits et on peut très bien utiliser d'autres phosphates de métaux alcalins normaux à molécule déshydratée et leurs mélanges, ayant un rapport moléculaire compris dans la gamme précitée.

On prépare les phosphates alcalins normaux à molécule déshydratée déjà mentionnés en chauffant des composés sodiques, potassiques, etc., de l'acide orthophosphorique ou des mélanges appropriés de ces produits, à une température suffisante pour réaliser la déshydratation moléculaire. Suivant le rapport moléculaire oxyde alcalin/ P_2O_5 et les conditions de chauffage et de refroidissement utilisées, les produits ainsi obtenus peuvent être des composés cristallins définis, des verres ou leurs mélanges. Ainsi, l'hexamétaphosphate de sodium est une matière vitreuse; les autres métaphosphates de sodium, notamment le trimétaphosphate de sodium et le sel de Maddrell, sont respectivement des matières cristallines solubles dans l'eau et insolubles dans l'eau, et les phosphates de sodium restants de la catégorie précitée sont des matières cristallines ou vitreuses ou leurs mélanges, suivant les conditions mentionnées précédemment. On estime qu'il n'est pas nécessaire de décrire davantage les phosphates de sodium à molécule déshydratée ou les autres phosphates alcalins à molécule déshydratée, étant donné que leurs propriétés et leur procédé de fabrication sont bien connus.

On peut utiliser une grande diversité d'antioxydants phénoliques. Comme exemples représentatifs

de tels produits, on cite les tocophérols, l'acide nordi-hydrogallarétique, l'éthyl-pyrogallol, l'acide gallique et ses esters tels que les gallates de méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle, d'hexyle et de lauryle et les butyl-phénols tertiaires tels que le 3-butyl-(tert)-4-hydroxyanisole, le 2-butyl-(tert)-4-hydroxyanisole, le 4-chloro-2,6-dibutyl-(tert)phénol, le 2,6-dibutyl-(tert)-p-méthoxyphénol, le 2,4,6-tributyl-(tert)-phénol, le 2,6-diamyl-(tert)-p-crésol, le 2,6-dibutyl-(tert)-p-crésol, etc. Parmi ces antioxydants, on préfère utiliser l'acide nordihydrogallarétique, les tocophérols et les butyl-(tert)hydroxy-anisols.

L'économie générale de la présente invention sera mieux comprise encore en se reportant au procédé d'évaluation des antioxydants et aux données expérimentales que l'on va donner maintenant.

Les antioxydants phénoliques que l'on soumet à l'essai, notamment l'alpha-tocophérol, l'acide nordihydrogallarétique et le butylhydroxyanisole sont directement dissous dans du saindoux frais en des concentrations de 0,05 %, le saindoux choisi ne présentant aucun indice de peroxyde initial. A l'exception de l'acide nordihydrogallarétique, tous les antioxydants précédemment mentionnés sont solubles dans le saindoux froid à la concentration mentionnée, mais étant donné que l'acide nordihydrogallarétique demande un chauffage à 150 °C pour la dissolution, on les traite tous de cette dernière manière. On dilue les solutions concentrées que l'on obtient ainsi avec du saindoux au naturel pour réaliser la concentration finale de 0,005 % de l'antioxydant utilisé dans les expériences.

La phase aqueuse que l'on utilise comme témoin est une solution à concentration moléculaire à 0,01 de borate de sodium ayant un pH de 7,5. On utilise cette solution tampon étant donné que l'on a constaté préalablement qu'elle n'exerce aucun effet sur la rancidité.

On règle à 7,5 avec NaOH ou HCl le pH des antioxydants auxiliaires, c'est-à-dire de l'acide ascorbique et des phosphates de sodium à molécule déshydratée, puis on ajoute chaque produit à la phase aqueuse précitée pour réaliser une concentration finale de 0,1 % en poids. Au niveau de pH mentionné précédemment, l'acide ascorbique se trouve présent en totalité sous la forme de sel de sodium.

Le procédé pour réaliser le contact entre la phase aqueuse et le saindoux est décrit dans « Food Tech. 3 » pages 152 à 155 (année 1949), ce procédé comprenant essentiellement les opérations suivantes :

On fait absorber la phase aqueuse dans laquelle les antioxydants solubles dans l'eau sont dissous par un papier-filtre ayant un diamètre de 7,5 cm et on fait absorber le saindoux fondu contenant un antioxydant quelconque soluble dans la graisse et 0,01 % de carotène par un autre papier-filtre ayant un dia

mètre de 7 cm. On place le papier contenant la phase aqueuse dans une boîte de Petri et on pose le papier imprégné de saindoux par-dessus le premier. La graisse pénètre rapidement à travers les deux papiers et il se produit une coloration jaune uniforme. On ajoute quelques gouttes de dichlorure d'éthylène comme agent de conservation. On scelle alors la boîte de Petri avec de la paraffine et on la conserve dans un four à air à 45° C, tout en suivant le développement de l'oxydation par examen visuel

de la coloration jaune. On considère l'échantillon comme ranci lorsque les papiers sont à moitié blanchis.

Après le procédé susmentionné, on effectue des expériences pour montrer l'action protectrice, sur des systèmes de saindoux aqueux, de mélanges de phosphates de sodium normaux à molécule déshydratée et d'antioxydants phénoliques, en présence ou en l'absence d'ascorbate de sodium. Les résultats de ces essais sont indiqués sur le tableau suivant :

ANTIOXYDANT, 0,1 %.	SUBSTRATUM.	NOMBRE DE JOURS POUR TOURNER AU RANCE
Produit tampon	Saindoux et 0,005 % de butyl-hydroxyanisol.	27
Ascorbate de sodium	—	7
Triphosphate pentasodique	—	38
Triphosphate pentasodique et ascorbate de sodium	—	68
Produit tampon	Saindoux et 0,005 % de butyl-hydroxyanisol.	22
Ascorbate de sodium	—	7
Hexametaphosphate de sodium	—	49
Hexametaphosphate de sodium et ascorbate de sodium	—	98
Produit tampon	Saindoux et 0,005 % d'alpha-tocophérol.	16
Ascorbate de sodium	—	20
Hexametaphosphate de sodium	—	43
Hexametaphosphate de sodium et ascorbate de sodium	—	65 à 89
Produit tampon	Saindoux et 0,005 % d'acide nordihydrogafarétique.	15
Ascorbate de sodium	—	91
Hexametaphosphate de sodium	—	65 à 89
Hexametaphosphate de sodium et ascorbate de sodium	—	138

* Chaque antioxydant est utilisé en une concentration de 0,1 % de manière qu'en on combinant deux, la concentration totale soit de 0,2 %.

Les résultats des expériences précédentes montrent que la combinaison d'un antioxydant phénolique avec un phosphate de sodium normal à molécule déshydratée et de l'ascorbate de sodium retarde le développement de la rancidité du saindoux en une mesure beaucoup plus grande que si l'on utilise l'inhibiteur phénolique seul ou combiné avec les phosphates susmentionnés, sans ascorbate de sodium. En outre, ces essais montrent que, parmi les combinaisons précitées, le mélange constitué par de l'hexamétaphosphate de sodium, de l'acide nordihydrogafarétique et de l'ascorbate de sodium développe des propriétés antioxydantes exceptionnelles, étant donné qu'il retarde le développement de la rancidité du saindoux pendant une période de cent trente-huit jours.

La description qui précède sert principalement à démontrer l'action protectrice des antioxydants conformes à l'invention dans des systèmes aqueux contenant du saindoux. Cependant, l'invention n'est aucunement limitée à cette utilisation car on peut également l'appliquer à des systèmes aqueux contenant des acides gras non saturés et/ou des huiles et graisses animales, végétales, de poisson et analogues, qui sont normalement sujettes à la détérioration par oxydation.

Par exemple, on peut avantageusement utiliser les antioxydants conformes à la présente invention pour empêcher ou retarder sensiblement la détérioration par oxydation de compositions aqueuses contenant de l'acide oléique, de l'acide linoléique, de l'acide linolénique et de l'acide arachidonique et des acides gras non saturés analogues; des compositions aqueuses contenant de l'huile de graine de coton, de l'huile de maïs, de l'huile d'arachides, de l'huile de sésame, de l'huile de soja, de l'huile d'olive, de l'huile de noix de coco, de l'huile de palme, du beurre naturel, du beurre de cacao, du produit appelé couramment « shortening », du suif, de l'oléine, de l'huile de foie de morue, de l'huile de foie de flétan, de l'huile de maquereau, de l'huile de hareng, de l'huile de baleine, des huiles comestibles, des huiles animales hydrogénées, des huiles végétales hydrogénées, des huiles de poisson hydrogénées; des produits alimentaires complexes contenant à la fois une phase aqueuse et une phase grasse tels que les produits cuits au four, les viandes cuites ou congelées, le poisson, les assaisonnements pour salades, la margarine, les produits alimentaires émulsionnés, la viande, la volaille et de nombreux autres produits alimentaires.

Pour la mise en œuvre de la présente invention,

on peut incorporer et répartir uniformément le phosphate de métal alcalin normal à molécule déshydratée, l'acide ascorbique et ses sels de métal alcalin ainsi que les antioxydants phénoliques dans les produits précités et ceci de n'importe quelle manière appropriée. Par exemple, on peut ajouter séparément ou mélanger au préalable les antioxydants conformes à l'invention, en vue d'obtenir un antioxydant composite, puis l'ajouter au produit que l'on veut traiter.

De plus, on peut ajouter l'antioxydant composite à des compositions de traitement à sec et les appliquer par frottement à la surface de jambons, de quartiers de lard ou d'autres viandes; on peut le mélanger préalablement avec des assaisonnements ou des épices et l'incorporer ensuite aux viandes préparées (cuites), au poisson, à la viande congelée, etc.; on peut le mélanger au levain, à des levures artificielles ou des farines et mélanger le produit résultant avec de l'eau et/ou de la farine pour faire du pain, des gâteaux, des croûtes de tartes et des pâtes à beignets.

En outre, on peut dissoudre la composition antioxydante composite dans des liquides de traitement et introduire ceux-ci de la manière habituelle dans des jambons, des quartiers de lard ou d'autres pièces de viande, ou les appliquer sur leur surface; on peut aussi la dissoudre ou la disperser dans l'eau ou dans d'autres milieux et la mélanger ou l'émulsionner avec d'autres ingrédients nécessaires pour obtenir des assaisonnements pour salades et d'autres matières alimentaires émulsionnées; on peut encore les appliquer à des grosses pièces de viande que l'on veut conserver en boîte en utilisant une solution de l'antioxydant composite précité comme milieu cuisson.

En général, la quantité d'antioxydant composite nécessaire pour empêcher ou retarder sensiblement la détérioration par oxydation des produits précités dépend du produit particulier que l'on choisit pour cette protection, de la présence ou de l'absence d'antioxydants auxiliaires ou de métaux favorisant l'oxydation, du type du récipient utilisé pour expédier ou conserver les produits précités et, enfin, des conditions de stabilité des produits choisis. Pour la plupart des applications, une quantité comprise entre environ 0,1 % et environ 0,2 % en poids de l'antioxydant composite est suffisante, mais, conformément à l'invention, on peut utiliser ce produit en une quantité comprise dans la gamme allant d'environ 0,007 % à environ 2,05 % en poids.

En ce qui concerne les composants de l'antioxydant composite, il est désirable de les faire varier entre les limites indiquées sur le tableau suivant :

Pour cent en poids de matière grasse ou de système gras aqueux :

Antioxydant phénolique, environ 0,001 à environ 0,05;

Composé choisi parmi le groupe constitué par l'acide ascorbique, les sels de métaux alcalins de l'acide ascorbique et leurs mélanges, environ 0,001 à environ 1,0;

Phosphate de métal alcalin normal à molécule déshydratée ayant la formule $M_2O \cdot P_2O_5$ dans laquelle M est un métal alcalin choisi parmi le groupe constitué par le sodium et le potassium, le rapport moléculaire de M_2O à P_2O_5 étant compris entre 1 : 1 et 1,9 : 1, environ 0,005 à environ 1,0.

Dans les limites précitées, les concentrations préférées correspondent approximativement à 0,1 % de chaque phosphate de métal alcalin à molécule déshydratée et d'acide ascorbique et/ou de leurs sels de métaux alcalins ainsi qu'à environ 0,005 % de l'antioxydant phénolique.

Bien que les concentrations précitées d'antioxydant soient données en fonction de la composition antioxydante composite, il est bien évident que les mêmes concentrations s'appliquent lorsque les composants du produit sont ajoutés séparément à des systèmes gras aqueux pour les stabiliser contre une détérioration importante par oxydation.

L'antioxydant composite précité constitue une composition nouvelle de produits chimiques pris dans les proportions suivantes :

Antioxydant phénolique, environ 1 % à environ 10 % en poids;

Composé choisi parmi le groupe constitué par l'acide ascorbique, les sels de métaux alcalins de l'acide ascorbique et leurs mélanges, environ 10 % à environ 80 % en poids;

Phosphate de métal alcalin normal à molécule déshydratée ayant la formule $M_2O \cdot P_2O_5$ dans laquelle M est un métal alcalin choisi parmi le groupe constitué par le sodium et le potassium, le rapport moléculaire de M_2O à P_2O_5 étant compris entre 1 : 1 et 1,9 : 1, environ 10 % à environ 80 % en poids.

Dans les limites susmentionnées, l'antioxydant composite préféré a la composition suivante :

Antioxydant phénolique, 6 % en poids;

Composé choisi dans le groupe constitué par l'acide ascorbique, les sels de métaux alcalins de l'acide ascorbique et leurs mélanges, 47 % en poids;

Phosphate de métal alcalin normal à molécule déshydratée ayant la formule $M_2O \cdot P_2O_5$ dans laquelle M est un métal alcalin choisi parmi le groupe constitué par le sodium et le potassium, le rapport moléculaire de M_2O à P_2O_5 étant compris entre 1 : 1 et 1,9 : 1, 47 % en poids.

Il est bien entendu que la présente description ne se limite aucunement aux exemples particuliers que l'on vient d'énumérer et que l'on peut y apporter de nombreuses modifications sans s'écarter du cadre de la présente invention.

RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet les produits industriels nouveaux que constituent des antioxydants et des compositions qui les contiennent, l'invention étant caractérisée par les particularités suivantes prises isolément ou en combinaison :

1° L'antioxydant contient les composants suivants pris sensiblement dans les proportions indiquées en poids :

Antioxydant phénolique, environ 1 % à environ 10 % et de préférence 6 %;

Composé choisi parmi le groupe constitué par l'acide ascorbique, les sels de métaux alcalins de l'acide ascorbique et leurs mélanges, environ 10 % à environ 80 % et de préférence 47 %;

Phosphate de métal alcalin normal à molécule déshydratée ayant la formule $M_2O \cdot P_2O_5$ dans laquelle M est un métal alcalin choisi parmi le groupe constitué par le sodium et le potassium, le rapport moléculaire de M_2O à P_2O_5 étant compris entre 1 : 1 et 1,9 : 1, environ 10 % à environ 80 % et de préférence 47 %.

2° L'antioxydant phénolique précité fait partie du groupe que constituent l'alpha-tocophérol et un butyl-hydroxyanisol ou l'acide nordihydrogaïarétique.

3° Le phosphate de métal alcalin à molécule déshydratée fait partie du groupe que constituent l'hexamétaphosphate de sodium, le trimétaphosphate de sodium, le sel de Maddrell, l'heptaphosphate nonasodique ou le triphosphate pentasodique.

4° La composition comporte une phase aqueuse et une phase grasse ainsi qu'une quantité suffisante

d'un antioxydant, ainsi qu'on l'a exposé, pour retarder sensiblement la détérioration par oxydation de la phase grasse précitée.

5° La composition comporte une phase aqueuse et une phase grasse et environ 0,007 % à environ 2,05 %, et, de préférence environ 0,1 % à environ 0,2 % en poids, d'un antioxydant.

6° La composition comporte une phase aqueuse et une phase grasse et elle contient, comme antioxydant, 0,005 % en poids de butyl hydroxyanisol et un mélange d'environ 0,1 % en poids de triphosphate pentasodique et d'environ 0,1 % en poids d'ascorbate de sodium.

7° La composition comporte une phase aqueuse et une phase grasse et, comme antioxydant, 0,005 % en poids de butyl hydroxyanisol et un mélange d'environ 0,1 % en poids d'hexamétaphosphate de sodium et d'environ 0,1 % en poids d'ascorbate de sodium.

8° La composition comporte une phase aqueuse et une phase grasse et, comme antioxydant, environ 0,005 % en poids d'alpha-tocophérol et un mélange d'environ 0,1 % en poids d'ascorbate de sodium et d'environ 0,1 % en poids d'hexamétaphosphate de sodium.

9° La composition comporte une phase aqueuse et une phase grasse et contient, comme antioxydant, environ 0,005 % en poids d'acide nordihydrogaïarétique et un mélange d'environ 0,1 % en poids d'ascorbate de sodium et d'environ 0,1 % en poids d'hexamétaphosphate de sodium.

Société dite : MONSANTO CHEMICAL COMPANY.

Par procuration :

D.-A. CASALONGA.